ENTWICKLUNG EINES KONTROLLVERFAHRENS ZUR ÜBERPRÜFUNG DER 0_2-BEDARFSANZEIGE UND DER ERFOLGTEN 0_2-AUFNAHME IN BSB-MESSGERÄTEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu
BONN

vorgelegt von
DIRK SCHOENEN
aus
WESEL

BONN 1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523713_0051

ENTWICKLUNG EINES KONTROLLVERFAHRENS ZUR ÜBERPRÜFUNG DER O_2-BEDARFSANZEIGE UND DER ERFOLGTEN O_2-AUFNAHME IN BSB-MESSGERÄTEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu
BONN

vorgelegt von
DIRK SCHOENEN
aus
WESEL

BONN 1976

Angefertigt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. med. E. Thofern
2. Gutachter: Prof. Dr. med. H.D. Bergeder

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Aus dem Hygiene Institut der Universität Bonn
Direktor: Prof. Dr. med. E. Thofern

Druck: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Meinem Vater
Dr. med. Fritz Schoenen
gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Inhaltsverzeichnis..... 5
Abkürzungsverzeichnis..... 7

1. EINLEITUNG..... 9
   1.1 Ausgangspunkt der Suche nach einem Kontrollverfahren für BSB-Meßgeräte..... 9
   1.2 BSB-Meßergebnisse von Standardpeptonlösungen..... 12
   1.3 Suche nach der Ursache der Streuung von BSB-Meßergebnissen..... 15

2. MATERIAL UND METHODIK..... 18
   2.1 Grundsätzliche Voraussetzung für Kontrollmessungen..... 18
   2.2 Physikalische Kontrollverfahren..... 20
   2.3 Chemische Kontrollverfahren..... 22
   2.3.1 Versuche mit Pyrogallol..... 23
   2.3.2 Versuche mit Kupfer(I)-sulfat und Kupferdraht..... 23
   2.3.3 Versuche mit Mangan(II)-sulfat..... 25

3. ERGEBNISSE UND STATISTISCHE AUSWERTUNG..... 33
   3.1 Vergleich der Meßergebnisse von Anzeige und Kontrollversuch..... 33
   3.1.1 Meßergebnisse der Versuche mit Meßkolben..... 33
   3.1.2 Meßergebnisse der Versuche mit Kupferdraht..... 34
   3.1.3 Meßergebnisse der Versuche mit Mangan(II)-sulfat..... 36
   3.2 Statistische Auswertung..... 37

4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE..... 39

Seite

5. SCHLUSSBETRACHTUNG..... 41
5.1 Der BSB als aussagekräftigste biologische Untersuchungsmethode zur Beurteilung von Abwasser..... 41
5.2 Kontrollmessungen durch chemische Umsetzung von Mangan(II)-sulfat..... 41
5.3 Die Ergebnisse der chemischen Versuche lassen eine kritische Betrachtung von BSB-Messungen notwendig erscheinen..... 42

6. ZUSAMMENFASSUNG..... 43

7. TABELLENANHANG..... 44

8. LITERATURVERZEICHNIS..... 46

Lebenslauf

Abkürzungsverzeichnis

Chemikalien

$Ca(OH)_2$	Calciumhydroxid
$CaSO_4$	Calciumsulfat
CO_2	Kohlendioxid
Cu	Kupfer
Hg	Quecksilber
KOH	Kaliumhydroxid
$MnSO_4$	Mangansulfat
$Mn(OH)_4$	Braunstein (Mangan(IV)-oxid)
O_2	Sauerstoff

Abkürzungen zur Statistik

N	Anzahl der Versuche
M	Mittelwert
S	Standardabweichung
VK	Variationskoeffizient (relative Standardabweichung)

Abkürzungen von Meßgrößen

g	Gramm
l	Liter
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mg/l	Milligramm pro Liter
l	Liter
^oC	Grad Celsius
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration

sonstige

BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
BSB_5	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
A_6, B_{12}	Bezeichnung der verschiedenen Typen des Gerätes "Sapromat" der Fa. Voith
Stp.	Stellplatz des Gerätes (A_6: I - VI; B_{12}: I - XII)

A.A.W.	Amt für Abfall- und Wasserwirtschaft Bonn
H.I.	Hygiene Institut der Universität Bonn
Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
s.	siehe
s.u.	siehe unten

1. E I N L E I T U N G

Die Fragestellung der Arbeit leitet sich ab von einer biologischen Untersuchung an Müllkippenabflüssen. Bei den ständig steigenden Abfallmengen und der oft unzureichenden Lagerung -auch von giftigen Abfallstoffen auf Mülldeponien- ist die Beobachtung der unmittelbaren Umgebung auf etwaige schädigende Einflüsse notwendig. Dabei stellt das Sickerwasser mit seinen Auslaugungen die wesentlichste Gefahrenquelle dar. Veränderungen des Grundwassers im Unterstrom von Mülldeponien sind andernorts bereits untersucht worden(2). Die Beeinflussung von Vorflutern und deren Mikroflora durch oberflächliche Müllkippenabflüsse waren dagegen bisher nicht Gegenstand von Untersuchungen. Es galt die Möglichkeit zu prüfen, inwieweit derartige Abflüsse zur schadlosen Beseitigung in Kläranlagen eingeleitet werden können.

1.1 Für die Beurteilung von Abwasser oder durch Einleitungen belastete Vorfluter bestehen mehrere Untersuchungsmethoden, die unterschiedlichen Aussagewert aufweisen.Wir unterscheiden chemisch analytische und biologische Untersuchungsmethoden (2,3,4).

Die chemisch-analytischen Methoden dienen der Erfassung der verschiedenen Wasserinhaltsstoffe und der Ermittlung des O_2-Bedarfs durch chemische Oxydierbarkeit. Der Vorteil dieser Untersuchungsmethoden liegt in der raschen und zuverlässigen Messung.Dafür aber ist keine sichere Aussage über die Beeinflussung der Mikroflora, ihr Wachstum und den sich daraus ergebenden Sauerstoffbedarf möglich. Eine Anzahl von organischen Verbindungen ist einer chemischen,

nicht jedoch einer biologischen Oxydation zugänglich.Die verschiedenen Stoffe sind nicht im gleichen Maße biologisch und chemisch abbaubar. Daraus ergibt sich zum Teil ein recht erheblicher Unterschied im Sauerstoffverbrauch (8,16). Vor allem jedoch wird eine toxische Belastung bei der chemischen Untersuchung nur schwer erkannt. Aus diesem Grund sollte bei der Untersuchung von Müllkippenabflüssen der BSB, biologischer Sauerstoffbedarf, als biologische Untersuchungsmethode herangezogen werden, um eine sichere Aussage über die Beeinflussung von Vorflutern oder biologischen Klärstufen von Kläranlagen machen zu können.

Zur Bestimmung des BSB stehen mehrere in ihrer Verfahrensweise und ihrem Aussagewert recht unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Gemessen wird der O_2-Bedarf der Mikroorganismen für die oxydative Umsetzung von organischem Material unter Standardbedingungen:konstante Temperatur von 20 bzw. 36°C über eine Zeit von 2 bzw. 5 Tagen bei Dunkelheit und einer möglichst optimalen O_2-Sättigung (6). Bei der Verdünnungsmethode (2,3), dem ältesten Verfahren zur Bestimmung des BSB, wird die zu untersuchende Probe mit verschieden großen Mengen eines maximal mit O_2 gesättigtem Verdünnungswassers als Sauerstoffvorrat gemischt. Der BSB-Wert errechnet sich aus der Differenz der O_2-Konzentration zwischen Versuchsbeginn und -ende -zu bestimmen nach Winkler oder mit der O_2-Elektrode-(2,14). Um aber auch bei hohen organischen Belastungen einen ausreichenden Sauerstoffvorrat sicherstellen zu können, muß das Abwasser entsprechend hoch verdünnt werden, wodurch jedoch die Ausgangskonzentration der Inhaltsstoffe nachteilig verändert und damit auch der Wert der Aussage stark gemindert wird.

Für die Messung des BSB mit dem Warburggerät *(2,5,

* Fa. Braun, Melsungen

9,15) wird die Originalabwasserprobe eingesetzt,und als O_2-Vorrat wird der Luftsauerstoff aus der im Gefäß eingeschlossenen Luft herangezogen. Der O_2-Verbrauch errechnet sich aus der manometrisch ablesbaren Druckänderung. Doch auch bei dieser Methode bleibt der Nachteil eines begrenzten Sauerstoffvorrats, einer kleinen Probemenge und der Abnahme der O_2-Konzentration. Diese Nachteile der Untersuchung werden mit dem Sapromat* ausgeschaltet. Bei dieser Methode kann eine relativ große Probe eingesetzt werden.In einem geschlossenen Gefäßsystem wird die verbrauchte O_2-Menge elektrolytisch aus einer Kupfersulfatlösung wieder ersetzt. Hierdurch wird die O_2-Konzentration nach Angaben des Herstellers über die Versuchszeit konstant erhalten.

Bei der kontinuierlichen Messung des BSB mit dem Warburggerät oder dem "Sapromat" besteht darüber hinaus die Möglichkeit, durch BSB-Vergleichsmessungen eine toxische Belastung (2,6,7,9,10,11,12,13) nachzuweisen. Zu diesem Zweck wird neben dem BSB des Originalabwassers (I) der einer Standardpeptonlösung (II) und der der Abwasserprobe plus gleiche Menge Pepton (III) wie in der Standardpeptonlösung gemessen. Eine toxische Belastung wird dann angenommen, wenn von der in die Originalabwasserprobe eingebrachten Peptonmenge weniger abgebaut wird als von der Standardpeptonlösung. Aus dem gemessenen Sauerstoffbedarf kann auf die Menge, nicht jedoch auf die Art der organischen Substanz geschlossen werden.

Aus diesem Grunde wurde für die Untersuchungen als geeignetste Methode die BSB-Messung mit dem Sapromaten * gewählt.

* Fa Voith, Heidenheim

So war die Möglichkeit gegeben, eine differenzierte Beurteilung der Auswirkung von Müllkippenabflüssen auf Vorfluter oder biologische Klärstufen und deren Mikroflora zu geben.

1.2 Für die Untersuchung der Müllkippenabflüsse wurde eine Reihe von BSB-Messungen mit den zur Erkennung von toxischen Belastungen notwendigen Parallelmessungen mit Standardpeptonlösungen durchgeführt. Bei 14 BSB-Messungen mit einzeln angesetzten Standardpeptonlösungen ergaben sich Werte zwischen 63 und 159 mg O_2/l. (s. Tab. 1)

Tabelle 1

a) BSB_5-Meßergebnisse bei einzeln angesetzten Standardpeptonlösungen:

Versuch vom	mg O_2/l	Versuch vom	mg O_2/l
18.8.71	108	25.9.71	115
25.8.71	96	25.9.71	117
30.8.71	122	25.9.71	89
4.9.71	83	29.9.71	63
9.9.71	84	29.9.71	68
15.9.71	112	29.9.71	117
20.9.71	106	29.9.71	159

b) Statistische Auswertung der BSB-Meßergebnisse:
N = 14; M = 102,8; S = 24,8 ; VK = 24,1 %
(N= Anzahl der ausgewerteten Meßergebnisse
M= Mittelwert
S= Standardabweichung
VK= Variationskoeffizient)

Die Streuung von BSB-Meßergebnissen der Abwasserproben -sowohl mit als auch ohne Pepton- kann nicht mit eigenen Zahlen belegt werden, da nur Einzelmessungen erfolgten. Doch auch für diese Messungen muß eine

Streuung mit ähnlicher Größenordnung angenommen werden. Die Annahme wurde durch mündliche Aussagen anderer Untersucher bestätigt. Unter Berücksichtigung der Statistik wird der Aussagewert von Versuchen mit einer solchen Streuung erheblich gemindert. Die Zahl der Versuche zur Toxizitätsbestimmung, bei der eine zuverlässige Aussage über eine bestehende Hemmwirkung bzw. die Freiheit von solchen Einflüssen gemacht werden kann, ist recht klein. Zu diesem Zweck sei hier ein Beispiel mit frei gewählten BSB_5-Meßwerten aufgeführt, um die Größe des nicht aussagekräftigen Bereichs zu verdeutlichen.

Für das Rechenbeispiel werden als BSB_5-Werte der Originalabwasserprobe (Probe I) 300 und 90 mg O_2/l für die Standardpeptonlösung (II) angenommen. Der Variationskoeffizient (relative Standardabweichung) wird mit nur 5% unter dem tatsächlichen bei BSB-Messungen gefundenen und die Aussagewahrscheinlichkeit mit 96,45% (= zweimal Standardabweichung) festgesetzt. Unter den angenommenen Bedingungen liegen die zugehörigen Werte für die Originalabwasserprobe (I) zwischen 285 und 315 mg O_2/l -entsprechend für die Standardpeptonlösung (II) zwischen 85,5 und 94,5 mg O_2/l (s.Abb.1).

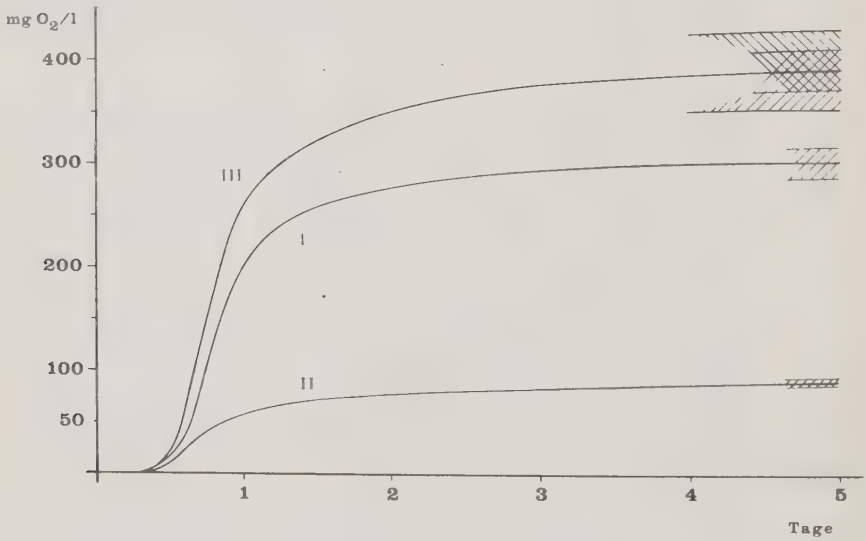
Für die Toxizitätsbestimmung muß aus den Werten (I) und (II) die Summe gebildet werden, um den theoretischen BSB-Wert zu erhalten. In dem Beispiel 390 mg O_2/l liegen die zugehörigen Werte zwischen 370,5 und 409,5 mg O_2/l. Der tatsächlich gemessene BSB-Wert für Abwasser und Pepton (III) muß mit dem theoretischen BSB-Wert verglichen werden. Ist der Wert gleich oder größer in der Abwasserprobe, ist die Hemmwirkung nicht vorhanden. Ist er kleiner, muß eine toxische Belastung angenommen werden. Der BSB der Abwasserprobe plus Pepton (III) kann kleiner als 370,5 ,größer als 409,5 mg O_2/l oder zwischen diesen Werten liegen. Die sich so ergebenden drei Möglichkeiten sollen im weiteren diskutiert werden.

Abb. 1: Sauerstoffverbrauchskurve für Originalabwasser(I)

Sauerstoffverbrauchskurve für Standardpeptonlösung(II)

theoretische Verbrauchskurve(III)

Statistischzugehörige Bereiche der Verbrauchswerte sind in der Abb. schraffiert.(s.auch Text)



Da für die BSB-Messung Abwasser plus Pepton auch die Streuung berücksichtigt werden muß, verschieben sich die Grenzen noch einmal um den Variationskoeffizienten nach unten, bzw. nach oben auf 353 bzw. 431 mg O_2/l. Für die Abwasserproben, deren BSB-Wert (III) über der errechne-

ten Grenze von 431 mg O_2/l liegen, ist eine Hemmwirkung auf die Mikroflora auszuschließen; für die, deren Wert unter 353 mg O_2/l liegen, ist eine negative Beeinflussung anzunehmen. Bei allen Proben, deren Meßwert für BSB (III) zwischen diesen Werten liegen, ist eine Aussage nicht möglich. Ein Fehlen von Hemmstoffen kann ebensowenig bestätigt werden wie deren Anwesenheit. Unter diesen Bedingungen schien es daher nicht möglich, die Beeinflussung von Vorflutern oder Kläranlagen und deren Mikroflora durch Müllkippenabflüsse im Versuch mit einer ausreichenden Zuverlässigkeit feststellen zu können. Auf Grund der großen Schwankung der BSB-Meßergebnisse und der sich daraus ergebenden Unsicherheit der Aussage war es nötig, die Ursache für die gefundene Streuung zu ermitteln.

1.3 Bei den bis dahin vorgenommenen Vergleichsmessungen sind die Peptonnährsalzlösungen jeweils neu angesetzt worden. Es konnte daher nicht ausgeschlossen werden, daß die Störungen durch Unterschiede beim Ansatz hervorgerufen wurden. Einmal wäre eine nicht ausreichend konstante Einwaage des Peptons oder der Nährsalze zu nennen. Ferner stellt der unterschiedliche Eintrag von Bakterien, Nähr- und Hemmstoffen mit dem Impfwasser -in diesen Untersuchungen Abwasser aus dem Nachklärbecken einer biologischen Kläranlage den wesentlichsten Unsicherheitsfaktor dar.
Um diese Fehlermöglichkeiten weitgehend zu eliminieren, wurde jeweils für eine parallele Vergleichsmessung Peptonnährsalzlösung in einem Ansatz hergestellt und mit dem Wasser aus dem Nachklärbecken einer biologischen Kläranlage beimpft und dann für die BSB-Messung aufgeteilt und eingesetzt. Doch auch diese Versuche zeigten eine erhebliche Schwankung (Tab.2).

Tabelle 2

a) BSB_5-Meßergebnisse in mg O_2/l von parallelen Standardpeptonlösungen:

Versuch vom Stp.	8.1.	13.1.	18.1.	23.1.	28.1.	2.2.72
I	89	82	85	91	87	86
II	93	77	92	92	92	88
III	90	87	85	98	91	87
IV	91	91	87	80	88	87
V	739	69	80	89	82	80
VI	92	92	90	91	85	89

b) Statistische Auswertung: (Angaben wie in Tab. 1.) Zusätzlich werden die Angaben zu N_2, M_2, S_2 und VK nach Eliminierung der "Ausreißer" wiedergegeben.

$N_1 = 36$ $N_2 = 34$
$M_1 = 105$ $M_2 = 87$
$S_1 = 108$ $S_2 = 4{,}5$
VK = 5,1 %

Daraus darf geschlossen werden, daß die Schwankung der Meßergebnisse bei den einzeln ausgewerteten Proben nicht auf Unterschiede beim Ansatz zurückgeführt werden kann. Um die Ursache dieser doch erheblichen Streuung einzuengen, wurden die Vergleichsmessungen parallel an zwei weiteren BSB-Meßgeräten * durchgeführt.

* Herrn Dr. Naas vom Amt für Abfall- und Wasserwirtschaft Bonn wird für die freundliche Bereitstellung von zwei BSB-Meßgeräten gedankt.

Tabelle 3

a) BSB_5-Meßergebnisse in mg O_2/l von einer Standardpeptonlösung an drei Meßgeräten "Sapromat" A_6 (A.A.W. u. H.I.) und B_{12} (A.A.W.):

Gerät Stp.	A_6	A_6	B_{12}	
I	68	367	71	
II	71	70	76	
III	71	76	72	
IV	71	78	>100	*
V	73	74	>100	*
VI	73	79	75	
VII			83	
VIII			88	
IX			>100	*
X			46	
XI			52	
XII			69	

* = nicht mit ausgewertet

b) Statistische Auswertung (wie in Tab. 2):

$N_1 = 21$	$N_2 = 20$
$M_1 = 85$	$M_2 = 71$
$S_1 = 65$	$S_2 = 8{,}8$
	VK = 12,4 %

Wie Tab. 3 zeigt, trat wieder eine erhebliche Schwankung der Meßergebnisse auf, wobei sogar Unterschiede von Gerät zu Gerät erkennbar wurden. So war auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die Streuung der BSB-Werte durch die Meßmethode mitbedingt ist. Da auch bei einer großen Zahl von Versuchen nicht festgestellt werden kann, ob eine biologisch- oder apparativbedingte Ursache für die Schwankung vorliegt, ist es notwendig, ein Verfahren mit einem kontrollierbaren O_2-Verbrauch einzusetzen. Auf diese Weise wäre es möglich, die angezeigte O_2-Menge mit der tatsächlich aufgenommenen, bzw. auch elektrolytisch freigesetzten zu vergleichen.

2. MATERIAL UND METHODIK

2.1 Bei dem für die BSB-Bestimmung gewählten Meßverfahren "Sapromat"* wird der durch den Sauerstoffverbrauch bedingte Druckabfall bei konstantem Volumen manometrisch registriert und der verbrauchte Sauerstoff elektronisch gesteuert, elektrolytisch aus einer Kupfersulfatlösung (7,10,14) freigesetzt.Dadurch kann über die gesamte Versuchszeit die optimale O_2-Konzentration aufrechterhalten werden. Bei BSB-Messungen kann aber kaum überprüft werden, inwieweit die vom Meßgerät angezeigte O_2-Menge mit der tatsächlich verbrauchten und bei diesem System auch nachgelieferten Menge übereinstimmt. Der Aufwand, die Abbauprodukte zu bestimmen, um daraus auf die aufgenommene Sauerstoffmenge zu schließen, dürfte, wie bereits erwähnt, zu groß sein, um sie für ein Routinekontrollverfahren heranzuziehen. Daher schien es notwendig, ein Verfahren zu finden, bei dem die aufgenommene Sauerstoffmenge einfach zu bestimmen ist, um sie dann mit dem Anzeigewert vergleichen zu können. So wäre es möglich, die durch biologische Abbauprozesse und die durch das Meßgerät bedingte Streuung voneinander unterscheiden zu können.

Es sollten aber nur solche Kontrollverfahren in Erwägung gezogen werden, die den Abbauerscheinungen bei BSB-Messungen weitgehend gleichen, um einmal Rückschlüsse auf biologische Versuche zu ermöglichen und zum andern, um den Bedingungen des Meßsystems zu entsprechen. Dazu gehört neben der gesamten O_2-Menge die pro Zeiteinheit verbrauchte Menge.

* Fa. Voith, Heidenheim

Abb. 2

A = typische Sauerstoffverbrauchsreaktion einer BSB-Messung

B = Sauerstoffverbrauchsreaktion für ein Kontrollverfahren

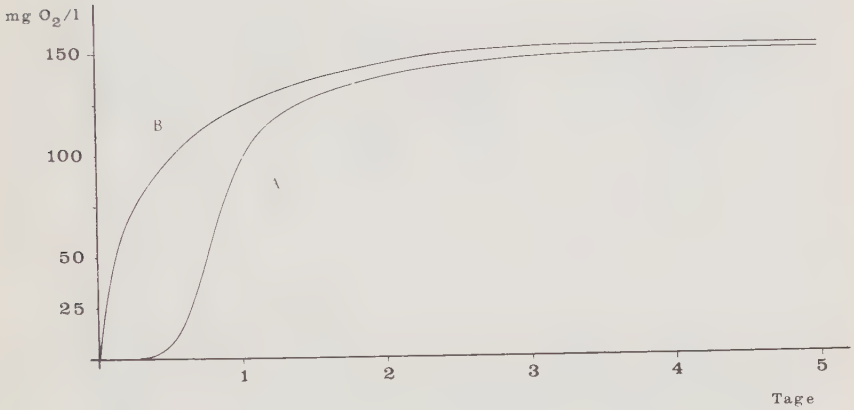


Abbildung 2 zeigt einen typischen BSB-Kurvenverlauf mit einem allmählichen Reaktionsbeginn, einem steilen Kurvenanstieg -Ausdruck eines hohen O_2-Verbrauchs pro Zeiteinheit- und einem Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Reaktionsstillstand. Die O_2-Verbrauchskurve des Kontrollverfahrens braucht nicht das gleiche Kurvenbild zu zeigen, es sollte jedoch Phasen mit verschieden hohem O_2-Verbrauch und einem kontinuierlichen Übergang zum Reaktionsstillstand (Abb.2) aufzeigen. Die Verbrauchsreaktion muß bei geschlossenem Gefäßsystem von außen in Gang gesetzt werden, damit keine Fehlanzeige entsteht. Das heißt, daß ein O_2-Verbrauch während des Druck- und Temperaturausgleichs bei geöffnetem System ausgeschlossen wird, da er von der Anzeige des Meßgeräts nicht erfaßt würde, aber in die aufgenommene O_2-Menge der Verbrauchsreaktion eingeht.

Als Kontrollverfahren wurden zwei grundsätzlich verschiedene Methoden in Erwägung gezogen: erstens eine chemische O_2-Verbrauchsreaktion unter Ausnutzung der oxydierenden Wirkung des im Wasser molekular gelösten Sauerstoffs. Eine solche Reaktion entspricht weitgehend einem biochemischen O_2-Verbrauch. Eine zweite Möglichkeit für ein Kontrollverfahren gibt die Bestimmung des O_2-Verbrauchs über die Druckänderung im Meßsystem. So kann über eine definierte Volumenänderung im geschlossenen System ein Druckabfall herbeigeführt werden, der vom Gerät als O_2-Verbrauch registriert wird.

2.2 Physikalische Kontrollverfahren

Die physikalischen Tests wurden mit zwei sehr unterschiedlich aufwendigen und damit auch unterschiedlich genauen Versuchsgeräten durchgeführt. Bei den ersten Versuchen konnte auf Grund der unzulänglichen Mittel nur die Möglichkeit geprüft werden, ob physikalische Kontrollmethoden eingesetzt werden können. Für die Kontrollmessungen wurde statt des Reaktionsgefäßes eine Rekordspritze an die Meßeinheit angeschlossen. Nach dem notwendigen Temperatur- und Druckausgleich wurde das Volumen bei geschlossenem Gefäßsystem durch Herausziehen des Kolbens vergrößert. Der dadurch bedingte Druckabfall simuliert einen O_2-Verbrauch. Als solcher wird er registriert. Bis zum Druckausgleich wird Sauerstoff in das Gefäßsystem abgegeben. Bei diesen Versuchen konnte die Volumenänderung mit dem in mg O_2/l angezeigten Meßwert nicht verglichen werden, da die Rekordspritze nicht genau genug kalibriert war. Von Versuch zu Versuch konnten jedoch bei Volumenänderung von Anschlag zu Anschlag ein relativ gut reproduzierbarer Wert ermittelt werden. So konnte gezeigt werden, daß ein simulierter O_2-Verbrauch durch Volumenänderung als Kontrollverfahren grundsätz-

lich eingesetzt werden kann. Die Versuche selbst waren mehr als behelfsmäßig und für eine Vergleichsmessung ungeeignet; allein das wiederholte Öffnen des Gerätes für Volumenänderung von Hand stellt einen zu großen Störfaktor dar.

Eine weitere Beobachtung soll nicht unerwähnt bleiben. Blieb das Meßsystem mit der Rekordspritze über die eigentliche Versuchszeit ohne Volumenänderung liegen, so stellte sich ein bleibender -wenn auch geringer- O_2-Verbrauch ein, bedingt durch einen Druckabfall. Diese Erscheinung konnte nicht sicher geklärt werden; es kann aber angenommen werden, daß für die Versuche mit einer sauerstoffdurchlässigen Schlauchverbindung zwischen Spritze und Meßgerät gearbeitet worden ist. Versuche in dieser Richtung wurden nicht weiter angestellt, da die technischen Voraussetzungen nicht gegeben waren, einen Meßzylinder von der notwendigen Präzision herzustellen. Hinzu kommt, daß damit kein Kontrollverfahren gefunden wäre, das leicht und jederzeit eingesetzt werden könnte, so nicht ein entsprechendes Gerät vorhanden wäre. Darüber hinaus ist mit einem solchen Gerät nur bei einem konstanten O_2-Verbrauch pro Zeiteinheit zu arbeiten, und damit wäre ein von der Verbrauchsgeschwindigkeit abhängiger Fehler nicht zu erkennen.

Später wurde ein für diese Zwecke hergestellter Meßkolben zur Verfügung gestellt*. Bei diesen Meßzylindern wird der Kolben durch einen Synchronmotor im Zylinder gehoben. An einem Meßstab kann die Hubstrecke des Kolbens abgelesen und daraus die Volumenänderung ermittelt werden. Aus der Volumenänderung wiederum kann unter Berücksichtigung der Normalbedingungen die für den Druckausgleich notwendige O_2-Menge berechnet werden. Die so in das System abgegebene O_2-Menge kann dann mit der vom Gerät angezeigten verglichen werden.

*Herrn Dr. ing. Steinecke vom Institut für Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft der Universität Stuttgart wird für das freundliche Entgegenkommen gedankt.

2.3 Chemische Kontrollverfahren

Die zweite Möglichkeit, die von BSB-Geräten angezeigte O_2-Menge mit der tatsächlich aufgenommenen zu vergleichen, besteht in einer quantitaven chemischen Umsetzung des Sauerstoffs. Für eine Sauerstoffverbrauchsreaktion können all jene Stoffe herangezogen werden, die einer Oxydation durch Sauerstoff unter milden Bedingungen zugänglich sind, speziell auch solche, die sich mit dem im Wasser molekular gelösten O_2 chemisch leicht umsetzen. Eine Reaktion im Wasser hat den Vorteil, unter den gleichen Voraussetzungen abzulaufen wie eine BSB-Bestimmung. Doch dazu müssen neben einem geeigneten Stoff vor allem die Reaktionsbedingungen gefunden werden, die bei der gegebenen Meßmethode einen Einsatz als Kontrollverfahren zulassen. Zudem war gefordert, daß das Verfahren leicht anwendbar sein sollte und mit den Mitteln eines Untersuchungslabors für Wasser und Abwasser durchgeführt werden konnte. Die Umsetzung von Pyrogallol, Kupfer und Mangan (II)-Verbindungen wurde auf ihre Anwendbarkeit hin geprüft. Doch nur die Versuche mit Mangan(II)-sulfat zeigten sich in der Handhabung zuverlässig und praktikabel genug, um auch Kontrollmessungen damit durchzuführen. Ferner muß die chemische Sauerstoffverbrauchsreaktion, um als Kontrollverfahren eingesetzt werden zu können, einige grundsätzliche Bedingungen erfüllen. Einmal darf die Reaktion keine Veränderungen hervorrufen, die bei diesem Meßsystem in die O_2-Verbrauchsanzeige eingehen. Zum anderen sollte die Höhe des O_2-Verbrauchs und der Reaktionsgeschwindigkeit der bei BSB-Messungen entsprechen, um auch Rückschlüsse auf diese zuzulassen. Die wesentlichsten Veränderungen , die zu einer fehlerhaften Anzeige führen, sind solche, die zu einer Druckänderung führen. So darf die Reaktion nicht mit einer Temperatur- oder Volumenänderung einhergehen und andere als O_2- Gase binden und bilden. Die Reaktion muß quantitativ ablaufen, damit die Einwaage in Relation

zum angezeigten Verbrauch gesetzt werden kann, oder aber der gebundene Sauerstoff muß nach Reaktionsschluß bestimmt werden können. Zuletzt soll noch erwähnt werden, daß die Reaktionsprodukte nicht den Anteil an physikalisch gelöstem Sauerstoff ändern dürfen.

2.3.1 Die ersten Versuche einer chemischen Sauerstoffverbrauchsreaktion wurden mit Pyrogallol durchgeführt. Pyrogallol (1,2,3 Trioxylbenzol) ist ein gutes Reduktionsmittel, das sich im alkalischen Medium spontan mit molekular gelöstem Sauerstoff umsetzt. Bei einer Mischung der Lösungen von 1,0 g Pyrogallol in 50,0 ml H_2O und 18,0 g KOH in 500 ml H_2O werden bei der oxydativen Umsetzung 246 ml "normal" Sauerstoff verbraucht. Für die Versuche mußten das Pyrogallol und die Lauge getrennt in das Meßsystem eingesetzt werden. Bei geschlossenem Gefäßsystem wurden die beiden Lösungen gemischt, und die chemische Umsetzung wurde in Gang gesetzt. In einfacher Form ist das mit einem Tropftrichter mit Druckausgleich möglich. Die Schwierigkeiten, die zum Abbruch der Versuche zwangen, bestanden in der für das Meßsystem zu hohen Reaktionsgeschwindigkeit, die auch durch langsames Eintropfen der Lauge nicht ausgeglichen werden konnte. Zudem setzte das eine ständige Beobachtung der Versuche voraus, ein Umstand, der das Verfahren für einen Routineeinsatz wenig geeignet erscheinen ließ.
Darüber hinaus kann das Ende der Umsetzungsreaktion nur aus dem Stillstand der Sauerstoffbedarfsanzeige geschlossen werden, so daß der tatsächliche Abschluß der Reaktion nicht sicher festgestellt werden kann. Damit wäre auch der Vergleich zwischen Sauerstoffanzeige und tatsächlicher Sauerstoffaufnahme mit einer gewissen Unsicherheit belastet.

2.3.2 Eine weitere Reihe von Versuchen wurde mit Kupfer zur Bindung des Sauerstoffs durchgeführt. Es kann als

Kupfer(I)-sulfatlösung oder als elementares Kupfer eingesetzt werden. Die Versuche mit Kupfer(I)-sulfat mußten aber schon bald abgebrochen werden, da die notwendige Analytik nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die Umsetzung von elementarem, festem Kupfer (elektrischer Leitungsdraht) dagegen war leicht einzusetzen, und es wurden auch Kontrollmessungen durchgeführt. In Gegenwart von Wasser wird Kupfer durch Sauerstoff an der Oberfläche oxydiert. Das im alkalischen Milieu gebildete Kupferoxyd wurde durch Zusatz von Titriplex komplex gelöst, wodurch wieder Kupfer zur Oxydation bereitstand. Nicht oxydiertes Kupfer geht dagegen nicht in Lösung. So kann aus dem Gewichtsverlust an Kupfer die durch Oxydation verbrauchte O_2-Menge berechnet werden. Für die Kontrollmessungen wurde die alkalische Lösung erst in das Meßgerät zum Temperaturausgleich und zur O_2-Sättigung gebracht. Die Kupferdrahtspirale wurde dann in die Lösung gelegt, und da die Verbrauchsreaktion gleich einsetzt, muß auch unmittelbar anschließend das Gefäßsystem geschlossen werden. Die Verbrauchsgeschwindigkeit ließ sich gut über die Oberflächengröße steuern, sie blieb jedoch über die gesamte Versuchszeit konstant. Die Höhe des Verbrauchs ist direkt abhängig von der Versuchszeit. Da nicht die Umsetzung des gesamten eingebrachten Materials abgewartet werden kann, muß der Reaktionsschluß von außen gesetzt werden. Durch den willkürlichen Abbruch kommt es nicht wieder zu einer Gleichgewichtseinstellung, vor allem im Hinblick auf die O_2-Sättigung, wie sie bei Versuchsbeginn bestand. Zum Versuchsende wird das Gefäßsystem geöffnet, der Kupferdraht entnommen und wie bei Versuchsbeginn mit Aquadest gewaschen, mit Aceton getrocknet und gewogen. Die Größe der möglichen Meßfehler, Reaktion bei nicht geschlossenem Gefäßsystem bei Versuchsbeginn und fehlende Gleichgewichtseinstellung bei Reaktionsende sind als unwesentliche Verfälschung der Meßergeb-

nisse vernachlässigt worden. Die Versuche mußten jedoch abgebrochen werden, als sich herausstellte, daß nicht jeder elektrische Kupferdraht einer chemischen Umsetzung zugänglich war.

2.3.3 Die endgültigen chemischen Vergleichsmessungen an BSB-Meßgeräten wurden danach mit Mangan (II)-sulfat-[1] - hydrat als Sauerstoffakzeptor durchgeführt, eine Methode, die sich mit relativ einfachen Mitteln jederzeit durchführen läßt (s. Sauerstoffbestimmung nach Winkler) (2,3). Im alkalischen Milieu wird Mangan(II) leicht durch molekular gelösten Sauerstoff oxydiert, im sauren dagegen ist es beständig. Damit ist die Voraussetzung für eine durch einfache pH-Änderung leicht steuerbare Reaktion gegeben. Dazu müssen eine Mangan(II) Lösung und eine Lauge getrennt in das Reaktionsgefäßsystem des BSB-Meßgerätes eingesetzt werden. Die Höhe des O_2-Verbrauchs ist direkt abhängig von der eingesetzten Mangan (II)-Menge; die Reaktionsgeschwindigkeit ist bis zu einem Maximum konzentrationsabhängig. Der O_2-Bedarf pro Zeiteinheit wird nicht von dem bei BSB-Messungen auftretenden überschritten. Mit der Konzentrationsabnahme des Mangan (II) durch Oxydation zu verschiedensten Oxydationsprodukten fällt auch langsam die pro Zeiteinheit verbrauchte Menge bis zum endgültigen Reaktionsende ab. Damit zeigt die chemische Sauerstoffverbrauchsreaktion auch die eingangs geforderte Verbrauchskurve (Abb.2). Die Länge der Versuchszeit ist abhängig von der eingesetzten Mangan (II)-Menge und dem Sauerstoffeintrag in die Lösung, der seinerseits von dem O_2-Austausch zwischen Luft und Flüssigkeit abhängt. Ein guter Austausch wird durch eine kräftige Durchmischung der Lösung durch das Rührwerk gewährleistet. Bis zum Reaktionsende muß ein konstanter pH von ca. 13 aufrechterhalten werden. Wie aus der Reaktionsformel zu entnehmen ist, wird $Ca(OH)_2$ bei der Oxydation mit umgesetzt, so daß es im Überschuß

zugegeben werden muß.

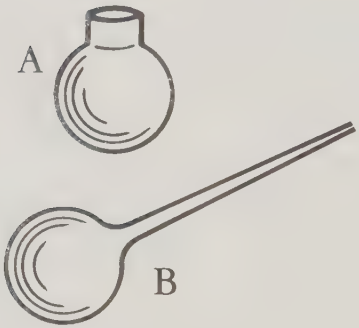
Reaktionsformel (bei der Oxydation von Mn^{2+} zu Mn^{4+}):
$MnSO_4 + 2\ H_2O + 1\ Ca(OH)_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow Mn(OH)_4 + CaSO_4 + H_2O$
Die aufgenommene Sauerstoffmenge kann nicht aus der eingesetzten Mangan(II)-Menge berechnet werden, sondern muß nach Abschluß der Reaktion bestimmt werden. Mangan(II) stellt einmal keine Urtiter-Substanz dar, z.B. werden verschieden höhere Oxydationsprodukte gebildet, und speziell bei höheren Konzentrationen fällt ein fester, braunsteinartiger Niederschlag aus, der einen Teil Mangan(II) einschließt das für die Umsetzung mit Sauerstoff verlorengeht. Die tatsächlich aufgenommene O_2-Menge wird daher nach Ablauf der Reaktion durch Titration mit Natriumthiosulfat entsprechend der O_2-Bestimmung nach Winkler (2,3) ermittelt. Der bei der Titration gefundene Wert kann nach Umrechnung mit der Anzeige des Gerätes verglichen werden.

Neben einer geeigneten chemischen Verbrauchsreaktion ist eine leichte und zuverlässige Handhabung eine grundsätzliche Voraussetzung für ein Kontrollverfahren. Das größte Hindernis liegt in der Notwendigkeit, die Reaktionspartner gemeinsam in das Gefäßsystem einzusetzen, eine gewisse Zeit der Gleichgewichtseinstellung abzuwarten, ohne daß die Reaktion bereits abläuft und die Umsetzung dann im geschlossenen Gefäßsystem in Gang gesetzt wird. Dazu wurde die $Ca(OH)_2$-Suspension in der gleichen Menge wie bei BSB-Messungen in die Originalabwassergefäße des BSB-Meßgerätes gefüllt und im Gerät bei eingeschaltetem Rührwerk temperiert. Dann wurde Mangan(II)-Lösung in einer kleinen Menge (5 ml) in ein kleines Glaskölbchen gefüllt, wodurch sie von der $Ca(OH)_2$-Lösung getrennt in den Erlenmeyerkolben gebracht werden konnte. Danach kann das Gefäßsystem geschlossen werden. Dann müssen die beiden Lösungen nur noch durch Schütteln bzw. Rühren gemischt

werden, wodurch die Sauerstoffverbrauchsreaktion in Gang gesetzt wird.
Bei den ersten Versuchen wurde Mangan(II)-sulfat in eine alkalisch lösliche Gelatinekapsel gefüllt. Die beiden Lösungen konnten so gemeinsam eingesetzt werden. Eine vorzeitige sauerstoffverbrauchende Reaktion wurde ausgeschlossen, die Reaktion konnte aber nicht von außen in Gang gesetzt werden. Die Auflösung der Kapseln erfolgte sehr unterschiedlich nach 1/2 bis 5 Stunden, womit auch die Verbrauchsreaktion in Gang kam. Die Versuche mit den Gelatinekapseln mußten jedoch aufgegeben werden, da die anschließende Titration durch eine zähe Masse von Gelatine stark beeintrachtigt wurde. Um falsche Werte zu vermeiden, sollte eine Titration nicht länger als 5 Minuten dauern.
Doch bevor auf die endgültige Form, wie man die Mangan(II)-Lösung in Glaskölbchen einfüllen kann, eingegangen werden kann, muß auf die Notwendigkeit hingewiesen werden, nur glasüberzogene Magnetrührer einzusetzen. Der braunsteinartige Niederschlag der Oxydationsprodukte setzt sich nämlich auf den Gefäßwänden und der Oberfläche der Magnetrührer fest. Daher muß die Titration im Gefäß und auch mit den Magnetrührern erfolgen. Würden stattdessen mit Teflon überzogene Magnetrührer verwandt, so diffundierte das gebildete Jod in das Teflon und ginge damit für die Titration verloren. Aus dem gleichen Grunde kann daher auch sonst kein Kunststoff eingesetzt werden.

Bei den unten aufgeführten Kontrollmessungen wurden kleine, weithalsige Glaskölbchen (s.Abb.3) für die Mangan(II)-Lösung eingesetzt. Diese mußten schwimmend auf die Lauge gesetzt werden, was eine erhebliche Erschwerung bedeutet.

Abb. 3 : Glasgefäße, in die die Mangan(II)-Lösung eingesetzt wurde.
A. Gefäße, die schwimmend auf die Lauge gesetzt wurden.
B. Oleumkugeln, die zugeschmolzen wurden (Originalgröße).



Durch den Rührer wurden sie dann aus dem Gleichgewicht gebracht, und so wurde die Lösung gemischt.Die Kölbchenwandung muß jedoch sehr dünn sein, um von den Magnetrührern zertrümmert zu werden und nicht umgekehrt. Besser haben sich später Oleumkugeln (s.Abb.3) bewährt. Sie haben statt des kurzen weiten einen langen dünnen Hals, der den Vorzug hat, nach dem Füllen zuschmelzbar zu sein. Dadurch ist der Einsatz in die $Ca(OH)_2$-Lösung sehr vereinfacht. Die Oleumkugeln können einfach mit einer Kanüle gefüllt werden. Sie dürfen jedoch nicht mehr schwimmen, um auch später von dem am Boden befindlichen Magnetrührer zertrümmert zu werden. Eine letzte, wenn auch nicht genauso zuverlässige, dafür aber um so

einfachere Methode, sei noch erwähnt: Die $Ca(OH)_2$-Lösung kann mit einer konzentrierten Mangan(II)-Lösung unterschichtet werden. An der Grenzfläche kommt es zu einer Oxydation, sichtbar an der Braunfärbung; die oberen Schichten bleiben davon unbeeinflußt. Beim Schließen des Kolbens ist eine vorzeitige Durchmischung zu vermeiden. Die Reaktion in der gesamten Flüssigkeit wird wieder durch Inbetriebnahme des Rührwerkes in Gang gesetzt. Die Zuverlässigkeit dürfte der weit aufwendigeren Methode nur wenig nachstehen. Das Gefäßsystem kann ohne jede weitere Vorsichtsmaßnahme geöffnet werden, wenn von der Anzeige über eine gewisse Zeit (3-5 Stunden) kein O_2-Verbrauch mehr registriert worden ist und die Lösung unmittelbar nach dem Öffnen durch Zugabe von 10 ml ortho-Phosphorsäure (min.85 %) in saures Milieu überführt wird. Mit der Titration kann unmittelbar begonnen werden; wird länger als 3 Stunden mit der Titration gewartet, ist häufig ein Niederschlag ausgefallen, der die Titration unnötig erschwert.

a) Aufstellung der eingesetzten Chemikalien:

Mangan(II)-sulfat-1-hydrat	p.a.mol.Gew.169,01 (Merck Art.5963)
Calciumhydroxid	p.a.mol.Gew. 74,09 (Merck Art.2047)
ortho-Phosphorsäure min 85%	p.a.mol.Gew. 98,00 (Merck Art. 573)
Kaliumjodid neutral	p.a.mol.Gew.166,01 (Merck Art.5043)
Stärke löslich	p.a. (Merck Art.1252)
Natriumthiosulfat	p.a.mol.Gew.248,19 (Merck Art.6516)

b) Aufstellung der notwendigen Hilfsmittel :

Original-Probengefäße des BSB-Meßgerätes . glasüberzogener Magnetrührer . schwimmfähige Glas-

kölbchen bzw. Oleumkugeln (s.Abb.3) . Pipetten . Waage . Bürette

Tabelle 4

Aufstellung der bei den Versuchen eingesetzten Mengen an Mangan(II)-sulfat-1-hydrat, Calciumhydroxyd, ortho-Phosphorsäure und der sich daraus errechnende Sauerstoffbedarf bei der theoretischen Umsetzung zu Mangan(IV)

		Beispiele			
		I	II	III	IV
Anzeige bei A_6 u.Oxydation zu Mn^{4+} (theoretischer Wert)	in mg O_2/l	9,6	30	120	480
tatsächlicher O_2-Verbrauch	in mg	3,2	10	40	160
"	in mmol	0,10	0,3125	1,25	5,00
einzusetzende Mn(II)-sulfat-1-hydrat Menge	in mg	33,80	105,63	422,52	1690,1
	in mmol	0,20	0,625	2,5	10,0
$Ca(OH)_2$	in g	1,3	1,4	1,5	1,7
ortho-Phosphorsäure	in ml	10	10	10	10

Zur Sicherung der ausschließlichen O_2-Aufnahme durch Oxydation von Mangan(II) wurden Parallelversuche durchgeführt, um zwei weitere Fehlermöglichkeiten auszuschließen, die in Erwägung gezogen werden mußten. Eine O_2-Aufnahme durch ein bakterielles Wachstum konnte durch

Abimpfen auf Nährböden ausgeschlossen werden, auch die Konzentration von $Ca(OH)_2$ und der daraus resultierende pH-Wert von 13 ließen die Möglichkeit nicht sehr wahrscheinlich werden. Als wesentlicherer Faktor konnte ferner ausgeschlossen werden, daß sich der Anteil an physikalisch gelöstem Sauerstoff nachweislich ändert. Dazu wurden gleichzeitig je drei Proben A, B und C außerhalb eines BSB-Meßgerätes angesetzt. Sie bestanden aus gleichen Wassermengen und gleicher $Ca(OH)_2$-Menge. In zwei der drei Proben A und B wurde eine kleine, möglichst gleiche Menge Mangan(II)-Lösung zugegeben und mit der Probe C zur Oxydation und Gleichgewichtseinstellung auf eine Schüttelmaschine gestellt. Dabei muß mit einer CO_2-freien Luft belüftet werden, da sonst Calciumcarbonat ausfällt. Nach einer ausreichenden Reaktionszeit wird in die Proben B und C Mangan(II)-sulfat im Überschuß zur Bindung des physikalisch gelösten Sauerstoffs zugegeben, während ein Eintrag von Luftsauerstoff ausgeschlossen werden muß. Die Lösung kann nach etwa 1/2 Minute in saures Milieu überführt werden, die Titration erfolgt wie zur O_2-Bestimmung. In den Proben A und B wird die umgesetzte Mangan(II)-Menge bestimmt. In den Proben B und C kann der zum Zeitpunkt der Zugabe physikalisch gelöste Sauerstoff bestimmt werden. Hat sich der Anteil an gelöstem Sauerstoff nicht geändert, muß die Probe B die gleiche Menge Sauerstoff enthalten wie A und C zusammen, eine Erwartung, die im Versuch bestätigt werden konnte.

Im Anschluß an die Darstellung der eingesetzten Kontrollmethoden sollen im folgenden die Meßergebnisse und ihre statistische Auswertung wiedergegeben werden. Voraussetzung für einen Vergleich der Ergebnisse von Anzeige und Kontrollmessung ist die gleiche Dimension. Im weiteren sollen alle Werte in Milligramm umgerechnet werden. Für die drei Kontrollverfahren mit zugehö-

riger Anzeige soll je an einem Beispiel die Umrechnung dargestellt werden. Aus den Wertepaaren von Anzeige und Kontrollmessungen wird dann zur leichteren Vergleichsmöglichkeit die Anzeige als relativer Wert wiedergegeben. Der bei der Kontrollmessung gefundene O_2-Verbrauch wird gleich 100 gesetzt und der angezeigte Verbrauch dazu umgerechnet.

3. ERGEBNISSE UND STATISTISCHE AUSWERTUNG

3.1 Die von den Geräten angezeigten Werte sind in mg O_2/l wiedergegeben. Die tatsächlich verbrauchte O_2-Menge errechnet sich aus der einzusetzenden Abwassermenge. Bei den zur Verfügung stehenden Geräten betrugen diese 332, 250 und 166 ml; dementsprechend ist die tatsächlich verbrauchte Menge 1/3, 1/4 und 1/6 der Anzeige. Die unterschiedliche Probenmenge ergibt sich aus dem festen elektronischen Umrechnungsfaktor zur Angabe des Sauerstoffverbrauchs in mg/l. In einer Aufstellung (s.u.) sind an drei Beispielen die Umrechnung für den Sapromat A_6 aufgeführt. Die Zahlenbeispiele werden für die Vergleichsmessungen

a) mit dem Meßzylinder
b) bei der Umsetzung von Kupferdraht und
c) bei der Umsetzung von Mangan(II)-sulfat

wieder herangezogen.

Beispiel: Sapromat A_6 (H.I.)

	Probenmenge 332 ml	Umrechnungsfaktor 1/3	
a) Anzeige	276 mg O_2/l	92,0 mg O_2	(tatsächl.Verbrauch)
b) "	325 mg O_2/l	108,3 mg O_2	"
c) "	114 mg O_2/l	38,0 mg O_2	"

So wie die Anzeigewerte müssen auch die Kontrollmessungen umgerechnet werden.

3.1.1 Versuch mit Meßkolben

Bei den Versuchen mit dem Meßkolben muß aus der Zahl der Umdrehungen die Volumenänderung errechnet werden, aus der wiederum unter Berücksichtigung der Normalbedingung die zugehörige O_2-Menge errechnet werden kann.

Beispiel: Kolbenvorschub 29,0 Umdrehungen, Volumenfaktor 2,41275 ml/Umdrehung, Luftdruck 746,0 mm Hg, Temperatur 20°C, O_2Gaskonstante bei 20°C 1,42895

Volumenänderung 29,0 x 2,41275 = 69,96975 ml
Umrechnung ml in mg bei Normalbedingungen:

$$\frac{1,42895 \times 273,16 \times 746}{293,16 \times 760} \times 69,96975 = 91,44 \text{ mg } O_2$$

Zu dieser Ausrechnung ist der angezeigte Wert im Beispiel a) wiedergegeben. Zur leichteren Vergleichsmöglichkeit wird der bei der Kontrollmessung gefundene Wert = 100 gesetzt und der Anzeigewert entsprechend umgerechnet und als Relativwert wiedergegeben.
Ausrechnung:
Kontrollmessung 91,44 mg O_2, Umrechnungsfaktor x 1,09361, wenn gleich 100 gesetzt. Umrechnung der Anzeige 92,0 mg O_2, 92,0 x 1,09361 = 100,6 %
(s.Tabelle 5)

3.1.2 Versuche mit Cu-Draht

Auch wenn die Versuche mit Kupferdraht aufgegeben werden mußten, sollen die wenigen Ergebnisse doch aufgeführt werden. Aus dem Gewichtsverlust an Kupfer in mg ist der verbrauchte Sauerstoff zu berechnen. Bei der Umsetzung entsteht als einziges Oxydationsprodukt CuO. So wird unter Berücksichtigung der mol Verhältnisse und der Molekulargewichte Cu 63,55 g und O_2 32,0 g durch die Oxydation von 1 mg Cu 0,2517 mg O_2 gebunden.

Beispiel: Gewichtsverlust 366,58 mg Cu, Verbrauch an Sauerstoff für Oxydation 92,29 mg O_2 (Umrechnungsfaktor 0,2517)

Der zugehörige Anzeigewert ist im Beispiel b) wiedergegeben, und der relative Wert ist in der Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Versuch mit	angezeigter Wert in mg O_2/l	tatsächlicher O_2-Verbrauch in mg O_2	abgelesener Wert der Kontrollmessung	O_2-Verbrauch bei Kontrollmessung in mg O_2	angezeigter Wert in % zur Kontrollmessung
			Umdrehungen		
Meßkolben	276	92,3	29,0	91,44	100,6 %
			mg Cu		
Cu-Draht	325	108,3	366,58	92,29	116,5 %
			ml *Na.th.		
Mn(II)	114	38,0	44,5	35,24	107,8 %

In der Tabelle sind die O_2-Verbrauchswerte der Anzeige und der Kontrollmessung wiedergegeben und die Anzeigewerte in % zur Kontrollmessung.

*= Natriumthiosulfat

3.1.3 Versuche mit Mangan(II)-sulfat

Die bei der Oxydation von Mangan(II)-sulfat gebundene O_2-Menge muß durch eine anschließende Titration ermittelt werden. Aus dem Volumen an Titrationsflüssigkeit ist unter Berücksichtigung des zusätzlich zu ermittelnden Titrationsfaktors und des konstanten Umrechnungsfaktors (x 0,8) die gebundene O_2-Menge zu errechnen.

Beispiel:
Natriumthiosulfatlösung 44,5 ml
Titrationsfaktor 0,9901
Umrechnung: 44,5 x 0,9901 x 0,8 = 35,24 mg O_2

Der zugehörige angezeigte Wert ist im Beispiel c) wiedergegeben, und der relative Wert ist in der Tabelle 5 aufgeführt. In der Tabelle 5 ist an Beispielen die Ausrechnung der Meßwerte und in Tabelle 6 eine Aufstellung der relativen Anzeigewerte wiedergegeben.
In Tabelle 6 sind die Werte in Abhängigkeit von den beiden A_6 -Geräten und dem B_{12} -Gerät und ihren Stellplätzen I-VI bzw.XIIder verschiedenen Kontrollverfahren und bei den Mangan(II)-Versuchen zusätzlich von der Konzentration wiedergegeben.
Die mit einem Querstrich gekennzeichneten Plätze geben an, daß eine Messung erfolgte, die jedoch nicht weiter verwendbar ist, so durch fehlerhafte Titration, verschüttete Proben, zerbrochene Magnetrührer und sicher nachweisbarer Undichtigkeit oder Ausfall der Elektronik.

3.2. Statistische Auswertung

Soweit eine ausreichend große Zahl von Versuchen durchgeführt werden konnte, sind die Ergebnisse einer statistischen Auswertung unterzogen worden. Die Werte verschiedener Geräte und der drei Kontrollverfahren wurden jedoch nicht zusammengefaßt.
In der Aufstellung sind wiedergegeben:
N_1 = Anzahl der Meßergebnisse
M_1 = Mittelwert
S_1 = Standardabweichung
Die Angaben unter N_2, M_2, S_2 und VK (=Variationskoeffizient -relative Standardabweichung-) geben die Werte nach Eliminierung der sogenannten "Ausreißer" wieder. Als solche gelten Werte, die außerhalb der 3-S-Grenze liegen.
Die Problematik des Vorgehens ist durchaus bekannt; doch wurde sie vorgenommen, um keine ungerechtfertigt hohe Standardabweichung und keinen ungerechtfertigt hohen Variationskoeffizienten zu erhalten. Vor allem Fehlanzeigen durch Undichtigkeit im Meßsystem können so diskret sein, daß sie anderweitig nicht erkannt werden.

Tabelle 7

Gerät:	A_6(H.I.)							A_6(A.A.W.)	B_{12}(A.A.W.)
	Meß-kol-ben	Cu-draht	Mn(II)-sulfat						
			GESAMT	THEORETISCH MAX. O_2-VERBRAUCH				GESAMT	GESAMT
				3,2 mg	10 mg	40 mg	160 mg		
N_1			69				31	18	
M_1			107,7				103,7	107,8	
S_1			23,8				8,0	25,2	
N_2	20	18	67	12	15	11	30	15	46
M_2	101,0	113,5	104,7	121,4	105,4	107,2	104,9	109,5	104,7
S_2	3,4	5,5	15,4	49,7	19,3	12,0	6,7	9,7	15,4
VK	3,3%	4,8%	14,7%	40,9%	18,3%	11,2%	6,3%	8,8%	14,7%

In der Tabelle ist die statistische Auswertung der Meßergebnisse wiedergegeben - in Abhängigkeit vom Gerät A_6 und B_{12} (H.I.) und (A.A.W.), von dem Kontrollverfahren bei den Mangan(II)-Versuchen und auch von der eingesetzten Mangan(II)-sulfat-Menge. (s.auch Text)

4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In den vorangegangenen Abschnitten ist die Notwendigkeit, BSB-Messungen zu überprüfen, aufgezeigt worden. Ferner sind die Möglichkeiten und Voraussetzungen für derartige Kontrollmessungen dargestellt und die bei solchen Versuchen erzielten Meßergebnisse wiedergegeben worden. An dieser Stelle soll eine Interpretation der Meßergebnisse versucht werden.
Die Zahl der durchgeführten Messungen ist für die starke Schwankung der Ergebnisse relativ klein. Dann konnten die Geräte Sapromat A_6* und B_{12}**nur zeitweilig von der Routineuntersuchung freigestellt werden. Das eigene Gerät A_6 mußte wegen Störung in der elektronischen Steuerung an den Hersteller zurückgesandt werden. So mußten die laufenden Versuche mit dem Meßkolben vorzeitig abgebrochen werden. Es kann auch nicht gesagt werden, inwieweit die Störung schon länger bestanden hat und somit eine Fehlerquelle darstellte oder die Störung unmittelbar zum Ausfall des Meßgerätes führte. Eine vom Hersteller durchgeführte Überprüfung ca. drei Monate vor dem Ausfall während der Mangan(II)-Versuche ergab keinen Hinweis für einen Defekt in der Elektronik. Die drei Kontrollmessungen mit Meßkolben, Kupferdraht und Mangan(II)-sulfat stimmen in Methode und Reaktionsablauf nicht überein, dagegen zeigen die Ergeb-

* Hersteller Fa. Voith, Heidenheim
** Gerät des Amtes für Abfallstoff und Wasserwirtschaft Bonn

Frau Dipl. math. Nienhaus vom Institut für Medizinische Statistik, Dokumentation und Datenverarbeitung (Direktor Prof. Dr. Oberhoffer) wird für die statistische Auswertung und freundliche Unterstützung herzlich gedankt.

nisse eine überraschend große Übereinstimmung. Die Mittelwerte der beiden A_6-Geräte stimmen gut miteinander überein, nicht hingegen der des B_{12}. Auffällig ist außerdem, daß sie nicht den zu erwartenden Mittelwert von 100 aufweisen. Hieraus ist ersichtlich, daß sich BSB-Messungen mit verschiedenen Geräten nicht unbedingt miteinander vergleichen lassen. Der Mittelwert des B_{12}-Apparates liegt ca. 35% unter dem der beiden anderen Geräte. Bei den Versuchen mit Mangan(II) fällt die starke Abhängigkeit der Standardabweichung von den eingegebenen Mengen auf. Bei BSB-Messungen mit einer Anzeige von über 400 mg O_2/l sind die Ergebnisse mit einem relativ kleinen Variationskoeffizienten zu rechnen, wohingegen bei Messungen mit einem Wert von kleiner als 50 mg O_2/l kaum eine zuverlässige Aussage möglich ist. Das ist auch bedeutend für die Messungen am Ablauf mechanisch-biologischer Kläranlagen. Hier wird nach den Richtlinien von NRW ein BSB_5 von 25 mg O_2/l verlangt.

Ein Vergleich mit den biologischen BSB-Messungen ist nur bedingt möglich, doch haben die Untersuchungen gezeigt, daß die Schwankung der Meßergebnisse, welche die Suche nach einem Kontrollverfahren auslösten, sicher nicht durch biologische Schwankungen im O_2-Verbrauch gesucht werden müssen. Soweit diese bestimmt auch vorhanden sind, liegen sie aber nicht in der Größenordnung.

5. S C H L U S S B E T R A C H T U N G

5.1 Der biochemische Sauerstoffbedarf -BSB- gibt derzeit mit Abstand die zuverlässigste Aussage über biologische Auswirkungen von Abwassereinleitungen ab. Für die BSB-Bestimmung stehen sehr verschiedene Meßmethoden zur Verfügung, die in ihrer Aussage jedoch nicht gleichwertig sind. Die zuverlässigsten Ergebnisse sind zu erwarten, wenn die Originalabwasserproben eingesetzt werden können und eine über die Zeit konstante optimale O_2-Sättigung gewährleistet ist. Diese Voraussetzungen können von dem Sapromat voll erfüllt werden. Für die Untersuchung kann eine relativ große unveränderte Probe eingesetzt werden, und der verbrauchte Sauerstoff wird zur Erhaltung der konstanten O_2-Konzentration aus einer Kupfersulfatlösung elektrolytisch freigesetzt. Für die Erfassung von toxischen Einflüssen ist eine parallele Bestimmung von einer Standardpeptonlösung notwendig. Die Ergebnisse dieser Parallelmessungen zeigten jedoch starke Schwankungen, die nicht als eine biologische Erscheinung gewertet werden können. Es schien daher notwendig, den tatsächlichen O_2-Verbrauch durch eine Kontrollmessung mit dem vom Gerät angezeigten zu vergleichen.

5.2 Von den verschiedenen Möglichkeiten, die versucht wurden, hat sich die oxydative Umsetzung von Mangan(II)-sulfat als O_2-Verbrauchsreaktion am besten bewährt. Die chemische Verbrauchskurve zeigt eine hinreichende Übereinstimmung mit dem Kurvenbild von BSB-Messungen. Durch die Stabilität des Mangan(II) im sauren und ausschließlicher Oxydation im alkalischen Milieu läßt sich die Verbrauchsreaktion gut steuern. Für die Kontrollmessungen wurde in die Originalabwassergefäße eine $Ca(OH)_2$-Lösung und in diese ein Glasköl̈bchen mit Mangan(II)-sulfat im sauren Milieu eingesetzt. Das Gefäßsystem konnte dann ohne vorherige O_2-Verbrauchs-

reaktion geschlossen und durch Inbetriebnahme des Rührwerks gestartet werden. Da die Umsetzung des Mangan(II) nicht quantitativ abläuft, muß nach Reaktionsschluß die aufgenommene O_2-Menge -entsprechend der O_2-Bestimmung nach Winkler- titrimetisch bestimmt werden.

5.3 Die an drei Geräten durchgeführten Messungen führten nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen. BSB-Messungen mit verschiedenen Geräten, wenn auch gleichen Meßsystemen, können nicht unbedingt miteinander verglichen werden. Die bei den biologischen Untersuchungen aufgetretenen Schwankungen wurden auch bei den chemischen Messungen gefunden. Diese zeigten eine deutliche Abhängigkeit von dem Verbrauch. Bei Werten unter 50 mg O_2/l kann kaum mit einer zuverlässigen Anzeige gerechnet werden, da der Variationskoeffizient 40 % beträgt. Bei Werten über 400 mg O_2/l nimmt die Streuung erheblich ab (VK= 4 %). Eine Stellplatzabhängigkeit der Fehler konnte nicht sicher nachgewiesen werden. Die Frage nach der Ursache der Streuung der Meßergebnisse, ob sie geräte- oder biologiebedingt sind, muß sicher zugunsten der Biologie beantwortet werden. Die von der Anzeige registrierten unterschiedlichen O_2-Mengen werden nicht durch unterschiedliches Wachstumsverhalten der Mikroflora hervorgerufen. Für BSB-Meßgeräte muß daher eine Prüfung mit chemischen Methoden zur Ermittlung der Abweichung in der Anzeige gefordert werden. Angaben von Meßwerten an verschiedenen Abwässern sind nur dann aussagekräftig, wenn die Fehlerbreite des Apparates bekannt ist und mit angegeben wurde. Desgleichen ist die statistische Sicherung der Ergebnisse unabdingbar notwendig.

6. Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Beobachtung der erheblichen Streuung der Meßergebnisse bei BSB-Messungen mit einem manometrischen automatischen Meßgerät "Sapromat" führten zu der Entwicklung eines chemischen Kontrollverfahrens. Versuche wurden sowohl mit verschiedenen chemischen als auch mit physikalischen Methoden durchgeführt. Als Kontrollmethode hat sich die chemische Umsetzung von Mangan(II)-sulfat-1-hydrat zu höheren Oxydationsprodukten entsprechend der Sauerstoffbestimmung nach Winkler am besten bewährt. Die mit diesem Verfahren durchgeführten Versuche zeigten zum Teil erhebliche Abweichungen der Sauerstoffbedarfsanzeige und der tatsächlich in der Probe aufgenommenen Sauerstoffmenge. Vom Gerätetyp "Sapromat A_6" und "Sapromat B_{12}" abhängige Unterschiede der Meßergebnisse konnten sicher nachgewiesen werden. Die bei biologischen Parallelmessungen gefundene Streuung der Meßergebnisse ist sicher nicht auf ein unterschiedliches Wachstumsverhalten zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung bei Parallelmessungen ist die Auswertung von Versuchen zur Bestimmung der Toxizität nach Liebmann erheblich eingeschränkt, wie im Rechenbeispiel dargelegt wird.

7. T A B E L L E N A N H A N G

Tabelle 6a

Cu-Versuche: Prozentangaben der Anzeigewerte
Gerät "Sapromat A_6" (H.I.)

Stp.	1.Versuch	2. Versuch	3. Versuch
I	117	120	112
II	110	120	114
III	107	122	106
IV	108	118	111
V	107	120	109
VI	107	115	111

Tabelle 6b

Meßkolbenversuche: Prozentangaben der Anzeigewerte
Gerät "Sapromat A_6" (H.I.)

Stp.	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5	Versuch 6	Versuch 7	Versuch 8	Versuch 9	Versuch 10
III	100	96	102	100	99	101	104	101	102	99
IV	101	98	105	103	101	99	108	94	108	100

Gerät "Sapromat" B_{12} (A.A.W.)

Stp.		
VIII	97	98
IX	96	96
XII	37	105

Tabelle 6c

Aufstellung der Anzeigewerte, umgerechnet auf gleich 100 gesetzten Titrationswert der Mn(II)-Versuche. Theoretisch maximaler O_2-Verbrauch.

	3,20 mg		10 mg			40 mg			160 mg					
A_6 Stp. I						129	119			111				
II						106	101			100				
III						111	104			107				
IV						106	103			98				
V			125	161		27	-		125					
VI						104	104							
B_6 Stp. I	110	98	99	98	121	108	113		106	103	110	103	103	100
II	151	82	132	123	97	74	121		109	106	106	114	105	102
III	137	76	99	90	95	105	107		110	66	-	96	105	102
IV	179	86	76	95	-	107	107		111	-		107	104	100
V	112	64	-	-	85	110	-		110	104		109	104	97
VI	123	239	149	118	105	111	117		107	104		107	104	99
B_{12} Stp. I			83	15		92		-		72				
II			40	30		94		90		79				
III			87	145		101		100		82				
IV			46	40		90		67		-				
V			62	54		47		48						
VI			-	-		-		-	-					
VII			89	93		97	-	-	96					
VIII						99	98	104	99					
IX						-	-	-	120					
X				93		100	101	108	100					
XI				72		70	93	98	94					
XII				93		9	4	18	90					

8. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1 FARKASDI,G.,GOLWER,KNOLL, MATTHESS, SCHNEIDER:
Mikrobiologische und hygienische Untersuchungen von Grundwasserverunreinigungen im Unterstrom von Abfallplätzen
Städtehygiene 2/1969, S. 25-31

2 GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER, Fachgruppe Wasserchemie:
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abfall- und Schlammuntersuchung
3. Auflage Weinheim/Bergstraße 1971

3 HÖLL, K.:
Wasser: Untersuchung-Beurteilung-Aufbereitung
Chemie, Bakteriologie, Biologie
5. Auflage Berlin 1970

4 IMHOFF, K.:
Taschenbuch der Städteentwässerung
München, Wien 1969

5 JÄGERS, K. und NIEMITZ, W.:
Zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs von Abwässern nach dem Direktverfahren unter Verwendung einer Warburg-Apparatur
Städtehygiene 9/1952, S. 246-254

6 LIEBMANN, H.:
Über die Grundlagen der Abwasserphysiologie
Die Wasserwirtschaft 7,8 u.9/1965, S.219ff, 256ff, 304ff

7 LIEBMANN, H.:
Gutachten I und II für Sapromat der Fa. Voith
München 1965*

* Für die freundliche Bereitstellung der Gutachten sei der Fa. Voith an dieser Stelle besonders gedankt.

8 MEINCKE, F. u.a.:
Industrie-Abwässer
Stuttgart 1960

9 OFFHAUS, K.:
Toxizitätsmessung mit dem Warburg-Apparat
Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 11, S. 13-31
München, Wien 1964

10 OFFHAUS, K.:
Der biochemische Sauerstoffbedarf und seine toxische Hemmung durch Substanzen und Abwässer industrieller Herkunft
Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 15, S. 23-36
München, Wien 1969

11 OFFHAUS, K.:
Abwasserbewertung mit Hilfe von Toxizitäts- und Belebtschlammversuchen
Wasser- und Abwasserforschung 5/1969, S. 172-179

12 REIMANN, K.:
Die Messung und Bewertung der toxischen Hemmung im Flußwasser
Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 15, S. 37-45
München, Wien 1969

13 STEINECKE, H.:
Die Bedeutung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB)
Das Papier 3/1967, S. 3-7

14 TÖDT, F.:
Elektrochemische Sauerstoffmessung
Berlin 1958

15 UMBREIT, W.W.:
Manometric & Biochemical Techniques
Fifth Edition 1972
Minneapolis Minnesota

16 WETZEL, A.:
Technische Hydrobiologie

Für die großzügige Unterstützung meiner Arbeit sei an dieser Stelle besonders Herrn Professor Dr. E. Thofern, Fräulein M. Schmitz und Herrn Dr. U. Mihm gedankt.

Lebenslauf

Am 24.12.1943 wurde ich, Dirk Anton Schoenen, als erstes von vier Kindern dem Assistenzarzt Dr. Fritz Schoenen und seiner Ehefrau Liselotte, geb. Hochherz, in Wesel (Kr. Rees) geboren.

Von 1950 bis 1955 besuchte ich die Volksschule in Troisdorf (Siegkreis), anschließend das Gymnasium in Oberkassel/Bonn, die Höhere Abendschule Hövels in Köln und das Pädagogium in Bad Sachsa (Harz), das ich 1965 mit dem Abitur verließ. Im Anschluß daran leistete ich ein Jahr Wehrdienst bei der Bundeswehr in Hamm und Marburg.

Mit dem Sommersemester 1967 nahm ich das Studium in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Köln auf. Zum Sommersemester 1968 wurde ich nach einer Aufnahmeprüfung in die Medizinische Fakultät aufgenommen. 1970 legte ich das Physikum ab. Zum weiteren klinischen Studium wechselte ich zur Universität Bonn, wo ich im Frühjahr 1974 das Staatsexamen ablegte. Seitdem arbeite ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Hygiene-Institut der Universität Bonn.